

010281618

WPI Acc No.: 1995-182876/199524

XRAM Acc No: C95-084795

Acidic type hair dyeing agent compsn. - contg.

carboxyvinylpolymer, alcohol(s) and dyeing agent to give long lasting dye

Patent Assignee: SHISEIDO CO LTD (SHIS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 7101841 /	A	19950418	JP 93268061	A	19930930	199524 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93268061 A 19930930.

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

JP 7101841 A 12 A61K-007/13

Abstract (Basic): JP 7101841 A

The compsn. contains (1) carboxyvinyl polymer, (2) one of more alcohol selected from monohydric alcohol such as ethyl alcohol, butyl alcohol, cyclohexanol, benzylalcohol and phenoxyethanol and polyhydric alcohol and (3) dyeing agent.

One or more oil, nonionic surfactant, anionic surfactant and amphoteric surfactant are opt. contained. Additionally, one or more assistant selected from N-alkylpyrrolidone, lower alkylene carbonate, ethyleneglycolalkylether and alkylglucocide may be contained.

ADVANTAGE - Long lasting firm dyeing is obtd.. Smooth feeling is given to the hair after use.

Title Terms: ACIDIC; TYPE; HAIR; DYE; AGENT; COMPOSITION; CONTAIN; CARBOXY; VINYL; POLYMER; ALCOHOL; DYE; AGENT; LONG; LAST; DYE

Derwent Class: A96; D21; E19

International Patent Class (Main): A61K-007/13

File Segment: CPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 1 0 1 8 4 1

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 4 月 18 日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A61K 7/13

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平 5 - 2 6 8 0 6 1

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 9 月 30 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 1 9 5 9

株式会社資生堂

東京都中央区銀座 7 丁目 5 番 5 号

(72) 発明者 新井 泰裕

神奈川県横浜市港北区新羽町 1 0 5 0 番地

株式会社資生堂第一リサーチセンター内

(72) 発明者 兵頭 美穂

神奈川県横浜市港北区新羽町 1 0 5 0 番地

株式会社資生堂第一リサーチセンター内

(72) 発明者 田村 宇平

神奈川県横浜市港北区新羽町 1 0 5 0 番地

株式会社資生堂第一リサーチセンター内

(74) 代理人 弁理士 館野 千恵子

(54) 【発明の名称】 頭髮用酸性染毛料組成物

(57) 【要約】

【目的】 染色性、耐洗浄性等の酸性染毛料としての必須条件を満足しながら、使用性が良く、毛髪への付着性、なじみのよい頭髮用酸性染毛料組成物を提供する。

【構成】 カルボキシビニルポリマーと、エチルアルコール、ベンジルアルコール等の一価アルコールまたは多価アルコールを含有させる。またこれに、油分と、非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤および両性界面活性剤の中から選ばれる一種以上をさらに含有させる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) カルボキシビニルポリマーと、
(2) エチルアルコール、ブチルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェノキシエタノールの一価アルコール、及び多価アルコールの中から選ばれる一種もしくは二種以上のアルコール類と、(3) 染料とを含有することを特徴とする頭髮用酸性染毛料組成物。

【請求項 2】 染料の含有量が 0.001～2.0 重量%である請求項 1 記載の頭髮用酸性染毛料組成物。

【請求項 3】 アルコール類の含有量が 1～30 重量%である請求項 1 記載の頭髮用酸性染毛料組成物。

【請求項 4】 カルボキシビニルポリマーの含有量が 0.5～1.5 重量%である請求項 1 記載の頭髮用酸性染毛料組成物。

【請求項 5】 油分的一种または二種以上と、非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤および両性界面活性剤の中から選ばれる一種または二種以上とをさらに含有する請求項 1～4 のいずれかに記載の頭髮用酸性染毛料組成物。

【請求項 6】 N-アルキルピロリドン、低級アルキレンカーボネート、エチレングリコールアルキルエーテルおよびアルキルグリコシドよりなる群から選ばれる一種もしくは二種以上の染毛補助剤を含有する請求項 1～5 のいずれかに記載の頭髮用酸性染毛料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は染着性、耐洗浄性等の酸性染毛料としての必須条件を満足しながら、使用時の感触が良好で、毛髪への付着性、なじみが良好な頭髮用酸性染毛料組成物に係わるものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来、頭髮用酸性染毛料は酸性染料とアルコール類と有機溶剤と pH 調整用の酸（多くはクエン酸が使用される。）を主成分とし、これに使用時に髪から垂れ落ちないように増粘剤を配合したものが市販されている。しかしながら染毛効果を上げるため pH 調整を 1.5～4.5 の酸性側にする必要があり、このような条件下で使用される増粘剤は経時安定性の点でかなり限定される。その中で増粘剤として有効なものにキサンタンガムが知られている（特公平 2-32253 号公報）。しかし、従来知られているキサンタンガム配合の染毛料は流動性に乏しく、手にとってから頭に塗布する時、一塊となってタレ落ちたり髪に延ばし難いものである。そこで、キサンタンガムとベントナイトおよび／または架橋性ポリアクリル酸ナトリウムとを組み合わせた技術が知られている（特開平 5-57004 号公報）。しかしこの技術では、硬い髪質の毛髪に塗布した場合に、髪の毛がはねてしまい、また毛髪に対する付着性も良好とは言

えなかった。そのため染着性の点で満足できるものは得られ難く、実用に際して改善が望まれていた。本発明はこのような従来の欠点を解決して、染着性、耐洗浄性等の酸性染毛料としての必須条件を満足しながら、使用性が良く、毛髪に適度な付着性、なじみのよい頭髮用酸性染毛料組成物を提供することを目的とする。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1) カルボキシビニルポリマーと、(2) エチルアルコール、ブチルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェノキシエタノールの一価アルコール、及び多価アルコールの中から選ばれる一種もしくは二種以上のアルコール類と、(3) 染料とを含有することを特徴とする頭髮用酸性染毛料組成物である。

【0004】本発明に用いられるカルボキシビニルポリマーとしては、例えば、カーボポール 934、940、941（いずれもグッドリッチ社製商品名）、ハイビスワコー 104、105（いずれも和光純薬株式会社製商品名）等が挙げられ、その含有量は 0.5～1.5 重量%であり、好ましくは 1.0～1.0 重量%である。0.5 重量%未満では適度な粘度を付与することができず、また、1.5 重量%を超える場合には、流動性、毛髪へのなじみの点であまり良い効果が得られない。

【0005】上記のカルボキシビニルポリマーは従来より髪へのセット剤に多用されているものであるが、単独で配合した場合には、毛髪に対する付着性が非常に強く、染毛剤として用いる場合にはのびやなじみが悪くなるため好ましいとはいえない。そこで、本発明では、カルボキシビニルポリマーにエチルアルコール、ブチルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェノキシエタノールの一価アルコール、および多価アルコールの中から選ばれる一種もしくは二種以上のアルコール類を配合することで、毛髪に対して適度な付着性となじみに優れた染毛剤を得ることができた。本発明に用いられるアルコール類としては、エチルアルコール、ブチルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェノキシエタノールの一価アルコール、およびエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ジプロピレングリコール、ショ糖等の糖類等の多価アルコールが挙げられる。これらのアルコールの含有量は、1～30 重量%であり、好ましくは 2～20 重量%である。1 重量%未満の場合は上記の付着性、なじみを改善することができず、また 30 重量%を超えて含有させたとしても、より顕著な効果は得られない。

【0006】さらに本発明では上記の成分に加えて、油分的一种または二種以上と、非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤および両性界面活性剤の中から選ばれる一種または二種以上とをさらに含有する頭髮用酸性染毛料組成物が提供される。

【0007】本発明によれば、酸性染毛料組成物中にさらに油分を配合することにより、使用感が大巾に向上する。このため、本発明の組成物は、一剤型の染毛料組成物であり、かつ使用性が良好であるという特徴を生かして、シャンプー後のリンス・染毛兼用組成物としての応用も可能である。

【0008】本発明で用いられる油分としては、次のようなものが挙げられ、これらのうちの一種もしくは二種以上を混合して用いることができる。

【0009】(1) 油性成分

① 油脂 (液体)

アボガド油、ツバキ油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、小麦胚芽油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、大豆油、落花生油、茶実油、コメヌカ油、ホホバ油、胚芽油、トリグリセリン、トリオクタン酸グリセリン、トリイソバルミチン酸グリセリン等の液体油脂、

② 炭化水素

流動パラフィン、オゾケライト、スクワレン、プリスタン、パラフィン、セレシン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等の炭化水素、

【0010】(2) 高級脂肪酸

ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン (ベヘニン) 酸、オレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ウンデシレン酸、トール酸、イソステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、エイコサペンタエン酸 (EPA)、ドコサヘキサエン酸 (DHA) 等の高級脂肪酸、

【0011】(3) 高級アルコール

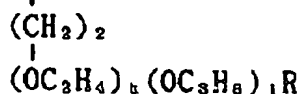
① 直鎖アルコール

ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ミリスチルアルコール、オレイルアルコール、セトステアリルアルコール等の直鎖アルコール、

② 分岐鎖アルコール

モノステアリルグリセリンエーテル (パチルアルコール)、2-デシルテトラデシノール、ラノリンアルコール、コレステロール、フィトステロール、ヘキシルドデカノール、イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール等の分岐鎖アルコール、

【0012】(4) エステル類



(式中、Rは炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基または水酸基を示し、nは1~10、0、好ましくは20~30の整数を、mは1~20、好

ミリスチン酸イソプロピル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸ラノリン、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、12-ヒドロキシステアリル酸コレステリル、ジ-2-エチルヘキシル酸エチレングリコール、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキシル酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキシル酸ペンタエリスリトール、トリ-2-エチルヘキシル酸グリセリン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、セチル2-エチルヘキサノエート、2-エチルヘキシルパルミテート等のエステル類、

【0013】(5) シリコーン類

①

【0014】

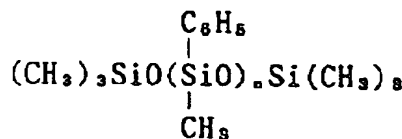
【化1】 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
(nは、3~650の整数)

で表されるジメチルポリシロキサン。

②

【0015】

【化2】



(nは、1~500の整数)

【0016】

【化3】

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_m\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
(n, mは、その和が1~500の整数)

で表されるメチルフェニルポリシロキサン。

③

【0017】

【化4】

ましくは2~10の整数を、kは0~50、好ましくは20~30の整数を、lは0~50、好ましくは20~30の整数をそれぞれ示す。)で表されるポリエーテル

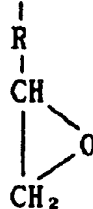
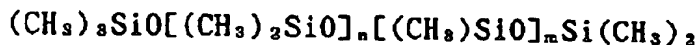
変性ポリシロキサン。

④

【0018】

【化5】 $R(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_n[(CH_3)_3SiO]_mSi(CH_3)_3$
 $CH_2NH_2)SiO]_nSi(CH_3)_3R$

【化6】 $R(CH_3)_3SiO[(CH_3)_2SiO]_n[(CH_3)_3SiO]_mSi(CH_3)_3$
 $Si(CH_3)_3R$

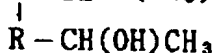
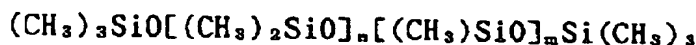
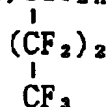
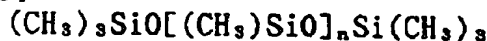


(式中、Rは炭素数1～3のアルキレン基を示し、nは1～500、好ましくは1～250の整数を、mは1～50、好ましくは1～30の整数をそれぞれ示す。)で表されるエポキシ変性ポリシロキサン。

⑤

【0020】

【化8】

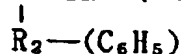
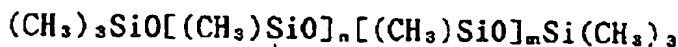


(式中、Rは存在しないか、または炭素数1～4のアルキレン基を示し、n、mは、それぞれ1～500、好ましくは1～200の整数を示す。)で表されるアルコール変性ポリシロキサン。

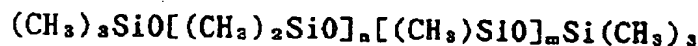
⑥

【0022】

【化11】



【化12】



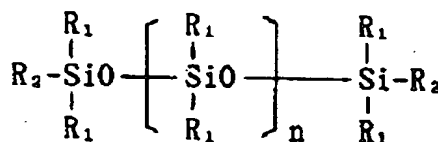
(式中、R₁は炭素数2～18のアルキル基、R₂は存在しないか、または炭素数1～4のアルキレン基、R₃は炭素数10～16のアルキル基を示し、n、mは、それぞれ1～500、好ましくは1～200の整数を示す。)で表されるアルキル変性ポリシロキサン。

⑦

【0023】

【化13】

(式中、R₁はメチル基または一部がフェニル基を表し、R₂はメチル基または水酸基を表す。また、nは3、000～20、000の整数を表す。)で表される高分子シリコーン。



【0024】これらの油分の中でもシリコン類および高級アルコール類が使用性向上の点で好ましく、シリコン類のうちでは、特にメチルフェニルポリシロキサン（例えばシリコンKF56：信越化学株式会社製）、ジメチルシロキサン・メチル（ポリオキシエチレン）シロキサン共重合体＜E、O（平均付加モル数、以下同様）＝20～30＞（例えばシリコンSC-9450：信越化学株式会社製）から成る群より選ばれる少なくとも一種のシリコン類を用いると、使用感や染着性が改善されるのみならず、安定性の点でも極めて優れた組成物が得られる。また、高分子シリコンの具体例としては、ゴム状ジメチルポリシロキサン（重合度 $n=5000\sim8000$ ：信越化学株式会社製）が挙げられる。上記の油分の配合量は組成物全体量の0.01～10.0重量%が好ましい。0.01重量%未満では所望の効果が得られない。また10.0重量%を超えて用いると、べたつきが生じ、使用感が悪くなる。

【0025】本発明に用いられる界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤および両性界面活性剤が挙げられる。

【0026】非イオン性界面活性剤としては、次のようなものが挙げられる。

(1) 親油性非イオン界面活性剤

①モノオレイン酸ソルビタン、モノイソステアリン酸ソルビタン、モノラウリン酸ソルビタン、モノパルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン、ペンター2-エチルヘキシル酸ジグリセロールソルビタン、テトラ2-エチルヘキシル酸ジグリセロールソルビタン等のソルビタン脂肪酸エステル類、

②モノ綿実油脂脂肪酸グリセリン、モノエルカ酸グリセリン、セスキオレイン酸グリセリン、モノステアリン酸グリセリン、モノステアリン酸ジグリセリン、 α 、 α' -オレイン酸ピログルタミン酸グリセリン、モノステアリングリセリンリンゴ酸等のグリセリン又はポリグリセリン脂肪酸類、

③モノステアリン酸プロピレングリコール、モノラウリン酸プロピレングリコール等のプロピレングリコール脂肪酸エステル類、

④硬化ヒマシ油誘導体類、

⑤グリセリンアルキルエーテル類、

【0027】(2) 親水性非イオン界面活性剤

①POEソルビタンモノオレエート、POEソルビタンモノステアレート、POEソルビタンモノラウレート、POEソルビタンテトラオレエート等のPOEソルビタン脂肪酸エステル類、

②POEソルビットモノラウレート、POEソルビットモノオレエート、POEソルビットペンタオレエート、POEソルビットモノステアレート等のPOEソルビット脂肪酸エステル類、

③POEグリセリンモノステアレート、POEグリセリンモノイソステアレート、POEグリセリントリイソステアレート等のPOEグリセリン脂肪酸エステル類、

④POEモノオレエート、POEジステアレート、POEモノジオレエート、イソステファリン酸ポリエチレングリコール等のPOE脂肪酸エステル類、

⑤POEラウリルエーテル、POEオレイルエーテル、POEステアリルエーテル、POEベヘニルエーテル、POEオクチルドデシルエーテル、POEコレスタノールエーテル等のPOEアルキルエーテル類、

⑥POEオクチルフェニルエーテル、POEノニルフェニルエーテル、POEジニルフェニルエーテル等のPOEアルキルフェニルエーテル類、

⑦POE・POPセチルエーテル、POE・POP2-デシルテトラデシルエーテル、POE・POPモノブチルエーテル、POE・POP水添ラノリン、POE・POPグリセリンエーテル等のPOE・POPアルキルエーテル類、

⑧テトラPOE・テトラPOPエチレンジアミン縮合物類、

⑨POEヒマシ油、POE硬化ヒマシ油、POE硬化ヒマシ油モノイソステアレート、POE硬化ヒマシ油トリイソステアレート、POE硬化ヒマシ油モノピログルタミン酸モノイソステアリン酸ジエステル、POE硬化ヒマシ油マレイン酸等のPOEヒマシ油又は硬化ヒマシ油誘導体、

(10) POEソルビットミツロウ等のPOEミツロウ・ラノリン誘導体、

(11) ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、脂肪酸イソプロパノールアミド等のアルカノールアミド類、

(12) POEプロピレングリコール脂肪酸エステル、

(13) POEアルキルアミン、

(14) POE脂肪酸アミド、

(15) ショ糖脂肪酸エステル、

(16) POEノニルフェニルホルムアルデヒド縮合物、

(17) アルキルエトキシジメチルアミノキシド、

(18) トリオレイルリン酸、

【0028】陰イオン性界面活性剤としては、次のようなものが挙げられる。

①セッケン用素地、ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム等の脂肪酸セッケン、

②ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム等の高級アルキル硫酸エステル塩、

③POEラウリル硫酸トリエタノールアミン、POEラウリル硫酸ナトリウム等のアルキルエーテル硫酸エステル塩、

④ラウロイルサルコシナトリウム等のN-アシルサルコシン酸塩、

⑤N-ミリストイル-N-メチルタウリンナトリウム、

ヤシ油脂脂肪酸メチルタウリッドナトリウム、ラウリルメチルタウリッドナトリウム等の高級脂肪酸アミドスルホン酸塩、

⑥ P O E オレイルエーテルリン酸ナトリウム、P O E ステアリルエーテルリン酸等のリン酸エステル塩、

⑦ ジー 2 - エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、モノラウロイルモノエタノールアミドポリオキシエチレンスルホコハク酸ナトリウム、ラウリルポリプロピレングリコールスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸塩、

⑧ リニアドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、リニアドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン、リニアドデシルベンゼンスルホン酸等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、

⑨ N - ラウロイルグルタミン酸モノナトリウム、N - ステアロイルグルタミン酸ジナトリウム、N - ミリスティル - L - グルタミン酸モノナトリウム等のN - アシルグルタミン酸塩、

(10) 硬化ヤシ油脂脂肪酸グリセリン硫酸ナトリウム等の高級脂肪酸エステル硫酸エステル塩、

(11) P O E アルキルエーテルカルボン酸塩、

(12) P O E アルキルアリルエーテルカルボン酸塩、

(13) α - オレフィンスルホン酸塩、

(14) 高級脂肪酸エステルスルホン酸塩、

(15) 二級アルコール硫酸エステル塩、

(16) 高級脂肪酸アルキロールアミド硫酸エステル塩、

(17) その他、

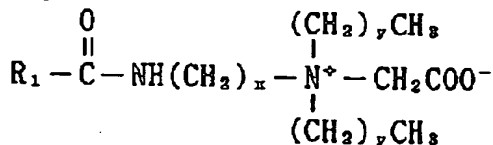
ラウロイルモノエタノールアミドコハク酸ナトリウム、N - パルミトイルアスパラギン酸ジトリエタノールアミン、カゼインナトリウム

【0029】両性界面活性剤としては、次のようなものが挙げられる。

①一般式 (A) :

【0030】

【化14】

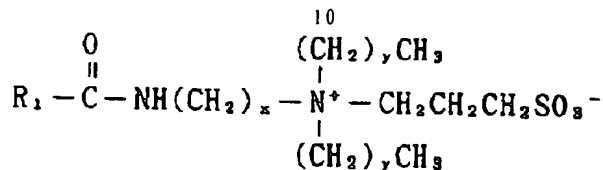


【0031】で表されるアミドベタイン型両性界面活性剤 [市販品としてレボン 2000 (三洋化成株式会社製)、アノン B D F (日本油脂株式会社製) 等が該当]、

②一般式 (B) :

【0032】

【化15】

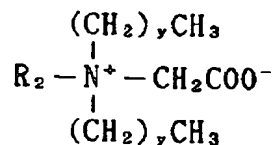


【0033】で表されるアミドスルフォベタイン型両性界面活性剤 [市販品としてロンザイン - C S (ロンザ社製)、ミラタイン C B S (ミラノール社製) 等が該当]、

10 ③一般式 (C) :

【0034】

【化16】



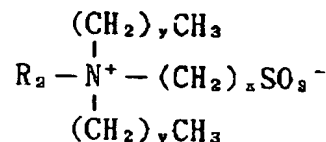
【0035】で表されるベタイン型両性界面活性剤 [市販品としてアノン B L (日本油脂株式会社製)、デハイン トン A B - 30 (ヘンケル社製) 等が該当]、

20

④一般式 (D) :

【0036】

【化17】



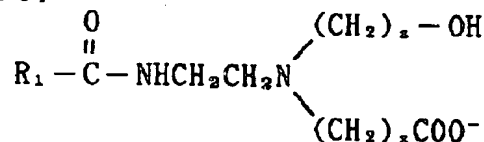
【0037】で表されるスルフォベタイン型両性界面活性剤 [市販品としてロンザイン 12 C S (ロンザ社製) 等が該当]、

30

⑤一般式 (E) :

【0038】

【化18】



40 【0039】で表されるイミダゾリニウム型両性界面活性剤 [市販品としてオバソリン 662 - N (東邦化学株式会社製)、アノン G L M (日本油脂株式会社製) 等が該当]

【0040】ただし、一般式 (A) ~ (E) 中、R₁ は、平均炭素原子数 9 ないし 21 のアルキル基又はアルケニル基を表し、R₂ は平均炭素原子数 10 ないし 18 のアルキル基又はアルケニル基を表す。x は 2 ないし 4 の整数であり、y は 0 ないし 3 の整数であり、z は 1 または 2 の整数である。

50 【0041】これらの中でも、本発明においては、非イ

オン性界面活性剤が好ましく、さらに、この中でも P O E アルキルエーテル類、P O E 脂肪酸エステル類、P O E ヒマシ油または硬化ヒマシ油誘導体が特に好ましい。これら界面活性剤は、分散剤、可溶化剤、乳化剤として用いられ、その配合量は、特に限定はしないが、0. 0 1 ~ 1 0 重量%が通常使用される量であり、配合する油分の種類によって界面活性剤の種類と量は適切なものを使用する。

【0 0 4 2】本発明においては上記成分に加えて、N - アルキルピロリドン、低級アルキレンカーボネート、エチレングリコールアルキルエーテルおよびアルキルグリコシドよりなる群から選ばれる一種もしくは二種以上の染毛補助剤をさらに含有させることができる。これら染毛補助剤を含有させることにより染毛効果が増大するので染料の含有量を少なくすることができる。本発明に用いられる染毛補助剤の具体例としては、N - メチルピロリドン、メチルカーボネート、ジエチレングリコールエチルエーテル、オクチルグリコシド等が挙げられる。また、これら染毛補助剤の含有量は 1 ~ 2 0 重量%、好ましくは、2 ~ 1 0 重量%である。含有量が 1 重量%未満の場合には染毛効果の増大が見られず、2 0 重量%を超えて含有させたとしてもより大きな染毛効果の増大は期待できないばかりか、系の安定性、均一性に悪影響を及ぼすこともある。

【0 0 4 3】本発明の頭髪用酸性染毛料組成物に含まれるものとしては、この他に、酸性染料および pH 調整用の酸、場合によってはアルカリ剤が挙げられる。以下、これらの構成物質について説明する。

【0 0 4 4】本発明で使用される染料は人体に対して有害な作用を示さない医薬品、医薬部外品および化粧品の着色に使用することが許可されている「医薬品等に使用する事の出来るタール色を定める省令」に掲示されている法定色素が極めて有効で、その配合量は 0. 0 0 1 ~ 2. 0 重量%が望ましい。また、本発明の組成物をリン

配合

黒色 - 4 0 1 号
 紫色 - 4 0 1 号
 黄色 - 4 号
 ベンジルアルコール
 カルボキシビニルポリマー
 クエン酸
 キレート剤
 精製水
 合計

製法

精製水にベンジルアルコールを加え、この中にカルボキシビニルポリマーとクエン酸とキレート剤を徐々に添加し粘稠液を調製する。この粘稠液に染料の黒色 4 0 1

配合

黒色 - 4 0 1 号

ス兼用の染毛料組成物として使用する場合には、0. 0 0 1 ~ 0. 2 重量%が適当である。

【0 0 4 5】本発明で使用される pH 調整用の酸としては、クエン酸、リンゴ酸、酢酸、乳酸、蔞酸、酒石酸、ギ酸、レブリン酸等の有機酸、リン酸、塩酸等の無機酸がある。また、アルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ剤、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノプロパノール等の有機アルカリ剤、アルギニン等の塩基性のアミノ酸がある。配合量は組成物の pH を 1. 5 ~ 4. 5 になるように配合する。

【0 0 4 6】また、本発明の染毛料組成物は、本発明の効果を損わない質的、量的範囲内でカルボキシビニルポリマー以外の他の増粘剤も用いることができる。本発明で用いられる他の増粘剤としては、アラビアガム、カラギーナン、カラヤガム、トラガカントガム、キャロブガム、クインスシード（マルメロ）、カゼイン、デキストリン、ゼラチン、ベクチン酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、PVA、PVM、PVP、ポリアクリル酸ナトリウム、ローカストビーンガム、グアーガム、タマリントガム、ジアルキルジメチルアンモニウム硫酸セルロース、キサンタンガム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ベントナイト等が挙げられる。

【0 0 4 7】また、本発明の染毛料組成物は、系の安定性、pH を損なわない範囲であれば上記の成分の他に、防腐剤、キレート剤、香料等を配合することも可能である。

【0 0 4 8】

【実施例】次に本発明の実施例について説明する。
 実施例 1

0. 2 (重量%)

0. 3

0. 1

5. 0

3. 0

適量

適量

残部

1 0 0. 0

号、紫色 4 0 1 号、黄色 4 号を加え、均一な粘稠液を得た。

【0 0 4 9】比較例 1

0. 2 (重量%)

13

14

紫色-401号	0.3
黄色-4号	0.1
ベンジルアルコール	5.0
キサンタンガム	1.0
クエン酸	適量
キレート剤	適量
ベントナイト (クニピアG、クニミネ工業社製)	0.5
精製水	残部
合計	100.0

製法

精製水にベンジルアルコールを加え、この中にキサンタンガムとベントナイト、およびクエン酸、キレート剤を徐々に添加し粘稠液を調製する。この粘稠液に染料の黒

10 色401号、紫色401号、黄色4号を加え、pH4.0~4.2に調整し均一な粘稠液を得た。
【0050】比較例2

配合

黒色-401号	0.2 (重量%)
紫色-401号	0.3
黄色-4号	0.1
ベンジルアルコール	5.0
キサンタンガム	1.0
クエン酸	適量
キレート剤	適量
精製水	残部
合計	100.0

製法

上記の配合量で比較例1と同様にして均一な粘稠液を得

た。
【0051】比較例3

黒色401号	0.2 (重量%)
紫色401号	0.3
黄色4号	0.1
カルボキシビニルポリマー	3.0
クエン酸	適量
キレート剤	適量
精製水	残部
合計	100.0

製法

上記の配合量で比較例1と同様にして均一な粘稠液を得た。

髪質が硬い男性10名に使用テストしてもらい、次の評価結果を得た。
【0053】

【0052】実施例1および比較例1, 2, 3の試料を

【表1】

評価項目		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3
耐洗浄性 (耐シャンプー性)		良好	良好	良好	良好
毛髪への 付着性	かなり有り	9	3	0	9
	やや有り	1	5	4	1
	付着性なし	0	2	6	0
毛髪への なじみ	かなり良い	8	1	0	0
	やや良い	2	4	5	4
	良くない	0	5	5	6

	かなり良い	0	0	0	0
使用感	やや良い	4	3	2	4
	良くない	6	7	8	6

【0054】また、染色効果については、比較例3以外のものは濃褐色に着色されたが、実施例のほう、より深い仕上がりとなった。これは毛髪への付着性・なじみの違いが影響しているものと考えられる。

【0055】

実施例2 (カラーリンスタイプの染毛料)

黒色-401号	0.02 (重量%)
紫色-401号	0.03
黄色-4号	0.01
ベンジルアルコール	3.0
アミノ変性ポリシロキサン	2.0

(前記(5)の④の化6で示したアミノ変性ポリシロキサンの一般式で、R=メチル基、n=300、m=2

ポリオキシエチレンラウリルエーテル	3.0
(エチレンオキサイド付加モル数=30モル)	
プロピレングリコール	5.0
N-メチルピロリドン	3.0
カルボキシビニルポリマー	3.0
クエン酸	適量
キレート剤	適量
精製水	残部
合計	100.0

製法

精製水にベンジルアルコールを加え、この中にアミノ変性シリコーンを溶解し、プロピレングリコールとポリオキシエチレン(30)ラウリルエーテルの混合物を加え乳化する。次いで、クエン酸およびキレート剤を加え、

この中にカルボキシビニルポリマーを徐々に添加し粘稠液を調製する。この粘稠液に染料の黒色401号、紫色401号、黄色4号を加え、pH3.8~4.1に調整し、均一な粘稠液を得た。

【0056】

実施例3 (カラーリンスタイプの染毛料)

黒色-401号	0.02 (重量%)
紫色-401号	0.03
黄色-4号	0.01
n-ブチルアルコール	3.0
イソステアリアルアルコール	5.0
ラウリル硫酸ナトリウム	1.0
グリセリン	10.0
エチレングリコールジエチルエーテル	2.0
カルボキシビニルポリマー	3.0
クエン酸	適量
キレート剤	適量
精製水	残部
合計	100.0

製法

上記の配合量で実施例2と同様にして均一な粘稠液を得

た。

【0057】

実施例4 (カラーリンスタイプの染毛料)

黒色-401号	0.02 (重量%)
紫色-401号	0.03
黄色-4号	0.01

17

18

n-ブチルアルコール	3.0
ジメチルポリシロキサン	2.0
ポリオキシエチレン(60)硬化ヒマシ油	1.0
ソルビトール	1.0
オクチルグルコシド	1.0
カルボキシビニルポリマー	3.0
クエン酸	適量
キレート剤	適量
精製水	残部
合計	100.0

製法

た。

上記の配合量で実施例2と同様にして均一な粘稠液を得 【0058】

実施例5 (カラーリンスタイプの染毛料)

黒色-401号	0.02 (重量%)
紫色-401号	0.03
黄色-4号	0.01
ベンジルアルコール	3.0
テトラヒドロフルフリルアルコール	8.0
ステアリン酸ブチル	2.0
ポリオキシエチレン(60)硬化ヒマシ油エステル	1.0
グリセリン	5.0
カルボキシビニルポリマー	3.0
精製水	残部
合計	100.0

製法

質が硬い男性10名に使用テストしてもらい、次の評価結果を得た。

上記の配合量で実施例2と同様にして均一な粘稠液を得た。

【0060】

【0059】実施例2～5の試料を実施例1と同様に髪

【表2】

評価項目		実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
耐洗浄性 (耐シャンプー性)		良好	良好	良好	良好
毛髪への 付着性	かなり有り	8	9	8	7
	やや有り	2	1	2	3
	付着性なし	0	0	0	0
毛髪への なじみ	かなり良い	7	8	8	7
	やや良い	3	2	2	3
	良くない	0	0	0	0
使用感	かなり良い	8	7	6	7
	やや良い	2	3	4	3
	良くない	0	0	0	0

【0061】また、染着効果については、いずれの実施例も濃褐色に着色された。

【0062】実施例6

黒色-401号	0.2 (重量%)
紫色-401号	0.3

黄色-4号	0.1
ベンジルアルコール	5.0
N-メチルピロリドン	2.0
オクタメチルシクロテトラシロキサン	2.5
ジメチルポリシロキサン	0.5

(前記(5)の㊸で示した高分子シリコンの一般式 で、R₁およびR₂はメチル基、n=10,000)

グリセリン	0.5
ポリオキシエチレン(100)硬化ヒマシ油エステル	1.0
カルボキシビニルポリマー	3.5
クエン酸	適量
キレート剤	適量
精製水	残部
合計	100.0

製法

精製水にN-メチルピロリドンとベンジルアルコールを加え、この中にオクタメチルシクロテトラシロキサンにジメチルシロキサンを溶解し、グリセリンとポリオキシエチレン(100)硬化ヒマシ油エステルの混合物に加えて乳化したものを加える。次いでクエン酸及びキレー

ト剤を加え、この中にカルボキシビニルポリマーを徐々に添加し粘稠液を調製する。この粘稠液に染料の黒色401号、紫色401号、黄色4号を加え、pH3.8~4.1に調整し均一な粘稠液を得た。

【0063】

実施例7(カラーリンスタイプの染毛料)

黒色-401号	0.02(重量%)
紫色-401号	0.03
黄色-4号	0.01
ベンジルアルコール	3.0
N-メチルピロリドン	1.0
オクタメチルシクロテトラシロキサン	3.0
ジメチルポリシロキサン	0.6

(前記(5)の㊸で示した高分子シリコンの一般式 で、R₁およびR₂はメチル基)

ポリオキシエチレン(100)硬化ヒマシ油エステル	0.7
1,3ブチレングリコール	15.0
クエン酸	0.6
カルボキシビニルポリマー	2.0
精製水	残部
合計	100.0

製法

上記の配合量で実施例6と同様にして均一な粘稠液を得

た。

【0064】

実施例8(カラーリンスタイプの染毛料)

配合

黒色-401号	0.02(重量%)
紫色-401号	0.03
黄色-4号	0.01
ベンジルアルコール	3.0
ポリエーテル変性ポリシロキサン	1.0

(前記(5)の㊸で示したポリエーテル変性ポリシロキ

サンの一般式で、Rは炭素数3のアルキル基、n=2

0、m=5、k=25、l=20)

ポリオキシエチレン(60)硬化ヒマシ油エステル	0.9
ジグリセリン	5.0
カルボキシビニルポリマー	2.0
ジエチレングリコールエチルエーテル	1.0
精製水	残部

合計

1 0 0 . 0

製法

稠液を得た。

上記の配合量で実施例 6 と同様にして調製し、均一な粘

【 0 0 6 5 】

実施例 9 (カラーリンスタイプの染毛料)

配合

黒色 - 4 0 1 号 0 . 0 2 (重量 %)

紫色 - 4 0 1 号 0 . 0 3

黄色 - 4 号 0 . 0 1

ベンジルアルコール 3 . 0

ジメチルポリシロキサン 0 . 5

(前記 (5) の ㊸ で示した高分子シリコーンの一般式

で、R₁ および R₂ はメチル基)

ジメチルポリシロキサン 2 . 0

(前記 (5) の ㊸ で示したジメチルポリシロキサンの一

般式で、n = 2 0)

ポリオキシエチレン (4 0) ステアリルエーテル 1 . 0

1 , 3 - ブチレングリコール 5 . 0

クエン酸 0 . 7

カルボキシビニルポリマー 2 . 0

アルギン酸ソーダ 1 . 0

精製水 残部

合計 1 0 0 . 0

製法

上記の配合量で実施例 6 と同様にして調製し、均一な粘稠液を得た。

【 0 0 6 6 】 上記実施例 6 ~ 9 は、いずれも耐洗浄性、毛髪への付着性やなじみ、使用感、染着性に優れた染毛料組成物であった。

【 0 0 6 7 】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明によれば、

毛髪への付着性、なじみが良好で、染着性や耐洗浄性が良好な頭髪用酸性染毛料組成物が提供される。また、油分を用いた場合には、上記の特性に加えて、さらに使用後の感触が滑らかな頭髪用酸性染毛料組成物が提供される。また、この染毛料組成物は一剤型としての特徴を生かして、シャンプー後のリンス兼用のタイプにするなど、頭髪用化粧料として広範囲の応用が可能である。